

<Publication No. 1993-64104>

An object of the present invention is to provide a decorative sheet having the followings advantages: the surface of the decorative sheet is not sensitive to hydrolysis; the sheet is sufficiently stable against weather effects, mineral acids and organic solvents; the sheet has a high scratch resistance; and the sheet is suitable, in particular, for outdoor use or manufacturing indoor construction and special furniture. To achieve the object, the present invention provides a decorative sheet with a 3 to 10 mm thickness impregnated with a reactive resin comprising a decorative surface(s) in one side or both sides and a core layer compressed at high temperature under high pressure, wherein at least one coated surface is mainly constituted with a synthetic resin made of one or more radiation polymerized component selecting from the group consisting of unsaturated acrylates and methacrylates, and the core layer has scratch resistance of at least 1.5N scratch stress (based on DIN53799.10 regulations).

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-64104

⑤ Int. Cl.⁵
 B 32 B 27/30
 // B 32 B 33/00

識別記号 庁内整理番号
 A 8115-4F
 7141-4F

⑭ 公告 平成5年(1993)9月13日

発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 化粧板及びその製法

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭60-104155

⑰ 公 開 昭60-253542

⑱ 出 願 昭60(1985)5月17日

⑲ 昭60(1985)12月14日

優先権主張 ⑳ 1984年5月17日㉑ 西ドイツ(DE)㉒ P3418282.9

㉓ 発 明 者 ヨハネス・クリスチア オランダ国ホルン・グラーフ・フィリップスストラート
 ヌス・ヴィレム・ヴァ 15
 ン・デル・ヘーヴェン

㉔ 出 願 人 ヘキスト・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン 80
 ゲゼルシャフト

㉕ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄
 審 査 官 内 田 淳 子

㉖ 参 考 文 献 特開 昭56-139958 (JP, A) 特開 昭57-133066 (JP, A)
 特開 昭57-29455 (JP, A)

1

⑳ 特許請求の範囲

1 片側又は両側の装飾面を有し、反応樹脂で含浸され、高温及び高圧で圧縮された芯層を包含する、厚さ3~10mmの化粧板において、少なくとも1つの塗装面は、不飽和アクリレート及びメタクリレートの群から選択した放射線重合された成分1種以上から成る合成樹脂から主として構成されており、かつ該層が少なくとも1.5Nの引掻応力(DIN53799.10の規定による)で耐引掻性であることを特徴とする、化粧板。

2 合成樹脂は、放射線重合可能なプレポリマーとしてのエポキシアクリレート又はシリコンアクリレート、有利にポリエステルアクリレート-殊にウレタンアクリレート-オリゴマー又は相応するメタクリレート-オリゴマーから構成されており、これは場合によりポリオール又はエーテルポリオールのモノー、テトラー、ペンター及び/又はヘキサアクリレート有利にジ-又はトリアクリレートと又は相応するメタクリレートと放射線重合されている、特許請求の範囲第1項記載の化粧板。

3 プレポリマーが、ジ-又はトリアクリレート

2

と放射線重合された脂肪族ウレタンアクリレート-オリゴマーである、特許請求の範囲第2項記載の化粧板。

4 放射線重合された板の最外層が装飾性でありかつ場合により芯層と最外層との間に紙が存在する、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の化粧板。

5 放射線重合された板の最外層が透明であり、かつ芯層と該最外層の間に、装飾紙から成るか又は放射線重合された成分を包含する装飾層が存在する、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の化粧板。

6 放射線重合可能な成分を包含する少なくとも1種の液状表面層をベース層上に施し、引続き放射線重合させることにより、片側又は両側に装飾面を有し、反応樹脂で含浸され、高温及び高圧で圧縮された芯層より成り、少なくとも1装飾面は不飽和アクリレート及びメタクリレートの群から選択された放射線重合された成分1種以上からなる合成樹脂から主として構成されており、かつ該層が少なくとも1.5Nの引掻応力で耐引掻性である、芯層及び片側又は両側の装飾層を包含する厚

さ3~10mmの化粧板を製造する場合に、次の工程で放射線重合された表面層をベース層と一緒に高めた温度で、最低15バールの圧力で圧縮することを特徴とする、化粧板の製法。

7 液状表面層が有色顔料及び／又はその他の装飾性添加物を包含し、該層上に放射線重合の後に場合により、放射線重合可能な成分を包含するもう1つの透明な表面層を設け、かつ、このもう1つの表面層を放射線重合させる、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 ベース層は熱硬化性の部分的に硬化された合成樹脂を含有する紙であり、圧縮の際に、この紙を、外側に存在する放射線重合された表面層と一緒に芯層を形成するために予め備えられた繊維層の積重物上に載せる、特許請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。

9 放射線重合された表面層を80~220℃の温度で5~100バールの圧力で圧縮する、特許請求の範囲第6項から第8項までのいずれか1項記載の方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は芯層及び片側又は両側で装飾性の層から成る化粧板及び該製法に関する。この種の板は建築分野で屋内一及び屋外使用に用いられ、その際厚さにより羽目板として又は自己支持性材料として使用される。

従来の技術

従来使用された化粧板は、例えば装飾性の層圧縮板（ドイツ工業規格（DIN）16926）、いわゆる“高圧ラミネート（high pressure laminate）”（H.P.L.板）である。該板は、芯層としての樹脂含浸された化粧紙と樹脂含浸された化粧紙から成る被覆層との熱時圧縮された積重物よりなる。該板は、特に10%以上の濃度及び10分間より長い作用時間で、鉍酸により侵食されるという欠点を有する。更に該板は、被覆層に使用される樹脂の種類が加水分解に敏感であるために、標準的实施で耐候性が不十分である。従ってこの種の板を、化学実験室の作業板として又は酸を用いて清浄すべきである湿潤室の製造のために使用するのには制限がある。屋外で使用する場合には、天候の影響に対する安定性を改善するために付加的な費用のかさむ手段が必要である。これに対してプラス

チックを基礎とした積層品及び板、例えばポリエステルー又はアクリレート板は特に引掻敏感でありかつ有機溶剤に対して抵抗力が不十分である。この理由から該板もこれらの使用にあまり好適性が低い。

発明が解決しようとする問題点

従って本発明の課題は、該表面が加水分解に敏感でなくかつ天候の影響、鉍酸及び有機溶剤に対して十分に安定でありかつ高い引掻抵抗を有する、特には屋外使用、屋内建築用にかつ特別な家具の製造に適する化粧板を得ることである。

問題点を解決するための手段

該課題は、特許請求の範囲第1項記載の板及び特許請求の範囲第6項記載の特徴を有する該製法により解決される；従属請求項は板の特別な実施例又は方法のその他の実施例に関する。板は、表面の形及び表面構造が使用目的に適合しかつ例えば曲つた形を有していてもよい、平たい物体である。板とは本発明によれば、場合によつては着色されかつ／又は印刷されたプラスチック、特にPVC及びポリスチロールから成るシートである。

ドイツ工業規格（DIN）53799、第10部により行なつた引掻抵抗の測定で、ダイヤモンド針で板表面上に明白な引掻痕を作る力を測定する。その判定はダイヤモンド針の作用の直後に行なう。それというのも引掻応力後の表面層の弾性に依つて、表面変形の漸次の反発が生じる可能性があるからである。

意外にも、少なくとも外表面の一方の面上に放射線重合された特別な合成樹脂層を有する該化粧板が、従来公知の板に比べて卓越した耐候性を有するだけでなく、意外にも増強した引掻抵抗を有することが判明した。更に該板は酸及び有機溶剤に対して著しく鈍感である。

35 芯層は板の支持体機能を有する。該層は例えば木材から成る。例えばポリ塩化ビニル又はポリエチレンを基礎としたプラスチック板、プラスチックシート又は例えば鋼、アルミニウム、銅、真鍮又はその他の合金から成る金属板も芯層として適当である。放射線重合された合成樹脂層が該芯層の表面上に直接存在するか又は接合シート（Leimfolien）又は接合剤（Leimfugen）により、有利には接着補助作用をする合成樹脂、例えばフェノールホルムアルデヒドー又はレゾルシンー

ホルムアルデヒド前縮合生成物を用いて芯層と結合されている。接合剤は純粹な接着剤層であり、接合シートは接着剤で被覆されたか又は含浸された支持体層である。接着剤は、それ自身は接着剤ではないが、2種類の異なつた物質の結合を助成する物質である。

芯層は更に、H.P.L-板に慣用の熱硬化可能な合成樹脂、特にフェノールホルムアルデヒド樹脂で含浸された、紙特にナイロンクラフト紙から成る紙であつてよく、これは熱時圧縮される。所望の板厚に応じて1~約100枚の紙を上下に熱時圧縮する。

この芯層はまた、鉋物繊維、ガラス繊維、プラスチック繊維又は繊維混合物、しかしながら有利にはセルロースから成る、圧力下に強化されたフリース物質又はマットから成つていてもよい。セルロース含有繊維層は、例えば乱雑な木質繊維又は木屑である。この木質一及び／又はセルロース繊維から成るフリース物質又はマットは、繊維上に合成樹脂を施し、樹脂化された繊維を乾燥させ、繊維マットを成形しかつ該マットを圧力の作用化に前圧縮することによつて製造する。

繊維を含有する該芯層の外側表面上に、場合によつては熱硬化性のアミノプラスト一又はフェノプラスト樹脂を有するベース層が存在する。該層は例えば顔料を配合したか又は配合してないフリース物質又は紙から成る。

有利な実施例では、繊維を含有する芯層の直ぐ上に又は該ベース層上に、装飾性である、すなわち付加した顔料又は色料によつて特別な視覚的効果又は装飾作用を示す、放射線重合された合成樹脂層が存在する。放射線重合された装飾性の合成樹脂層上になお無色透明な、すなわち透明でかつ顔料を含まない、放射線重合された、板の最外層を形成する合成樹脂層が存在しても良く、しかしながらこの透明な合成樹脂層を省略することももちろん可能であり、その場合は装飾性の合成樹脂層が最外層を形成する。

装飾性合成樹脂層の代りに、着色されかつ／又は印刷されたプラスチックシートを基礎とするか又は通常は顔料を配合され、着色されたかつ／又は印刷された装飾紙から成る紙を基礎とする装飾板を使用することもできる。プラスチックシート又は装飾紙上に、放射線重合された、この場合に

は透明な合成樹脂層が存在する。該目的のために、装飾紙は、常用の熱硬化性合成樹脂、特にアミノプラスト樹脂を含有し、かつH.P.L-板で代表的なナトロンクラフト紙又はフェノール樹脂化された乱雑な木質一又はセルロース繊維から成る芯層上に存在する。

放射線重合された最も上の合成樹脂層の製造のために前以つて準備される化合物は、単独又は重合可能な混合物中で一緒に存在する、化学線放射によりラジカル重合可能なアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを包含する。有利な成分は、多官能性の、すなわち多不飽和のプレポリマーである。共重合可能な混合物中には、該主成分の他に場合によつては、希釈モノマー又は希釈オリゴマーと称される、希釈作用を有するその他の成分が存在する。この混合物中で、多官能性プレポリマーは、共重合可能な成分の総重量の50~100、特に60~90重量%の含量を有する。低い粘度(20℃で100ポイズより小さい)を有するプレポリマーは、希釈作用を有するモノマー又はオリゴマーなしに使用される。

使用される成分は、化学線の作用でラジカル重合する強い傾向を有する。化学線としては、近UV光又は高エネルギー線、例えば電子一、粒子一又はレントゲン線が挙げられる。ラジカル重合可能なプレポリマーは、多官能性の不飽和脂肪族又は芳香族アクリレート又はメタクリレート、有利には不飽和ポリエステルアクリレート一オリゴマー、特に脂肪族ウレタンアクリレート一オリゴマーである。芳香族ウレタンアクリレート一オリゴマーも同様に耐引掻性のある表面層を生じるが、屋外使用の際には僅かな時間後に黄変する。

ラジカル共重合可能な混合物中には、プレポリマーの他に、付加的に適当なモノ一又はオリゴマーとしてモノ一、ジ一、トリ一、テトラ一、ペンター又はヘキサアクリレート又はメタクリレート、しかしながら有利にはジ一又はトリアクリレートが使用される。該モノ一~ヘキサアクリレート又はメタクリレートは1~6個のOH基を有するポリオールとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルであり、従つてポリオールアクリレート又はポリオールメタクリレートと称される。好適なジアクリレートは、アクリル酸と2価の脂肪族アルコール、特にエチレングリコール、1、

7

2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール又はネオペンチルグリコール、脂肪族エーテルアルコール、特にジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、ポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール、前記脂肪族アルコール及びエーテルアルコールのオキシアルキル化合物又は芳香族ジヒドロキシル化合物、特にビスフェノール A、プロカテキン、レゾルシン、ヒドロキノ、p-キシリレングリコール又はp-ヒドロキシベンジルアルコールとのエステルである。有利なジアクリレートは1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及び1, 4-ブタンジオールジアクリレートである。有利なトリアクリレートはトリメチロールプロパントリアクリレート及びペンタエリスリットトリアクリレートである。

好適な多官能性プレポリマーは、前記のウレタンアクリレート及び不飽和ポリエステルアクリレートオリゴマーの他に、ラジカル共重合可能な混合物中で有利に前記ジアクリレート又はトリアクリレートと一緒に使用されるエポキシアクリレート及びシリコンアクリレートオリゴマーである。

プレポリマーは自体公知の化合物であり、かつ例えば、共重合体鎖にそつてヒドロキシル基が統計学的に分枝しているヒドロキシル化共重合体から製造される。該共重合体から、アクリル酸を用いるヒドロキシル基のエステル化によつて、統計学的に不飽和のアクリル共重合体を得られる。半末端不飽和アクリル共重合体を製造するために、ヒドロキシル化共重合体の製造の際にヒドロキシル基を鎖の末端に取付ける。ウレタンアクリレートオリゴマーは、ヒドロキシ基を含有する(メタ)アクリル酸エステル、例えばヒドロキシエチルメタクリレートと多価イソシアネート、有利にはジイソシアネートとの反応により製造される。ジー又はポリイソシアネートは、有利にはジオール、ポリエーテルジオール又はポリエステルジオールと化学量論的過剰のモノマーのジー又はポリイソシアネートとの反応生成物であつてよい。

重合可能な混合物中で多官能性プレポリマーが

8

圧倒的である場合には、基礎樹脂としての該プレポリマーがその化学的性質により硬化された表面層の特性を決定する。添加されたモノーヘキサアクリレート又はメタクリレートは希釈モノマー又はオリゴマーとして、普通は20~100ボイズ(20℃)の粘度範囲にある硬化すべき混合物の粘度の調整を行い、かつ完全にラジカル性重合に関与する。放射時に、プレポリマー及び場合によつては存在する希釈モノマー又はオリゴマーの二重結合間のラジカル重合によつて被覆の硬化が起こる。

化学線の放射の作用による硬化で、UV光を吸収しかつラジカルを形成してラジカル性重合の開始を促進する光反応開始剤を付加すべきである。これに対して電子線を用いる硬化では光反応開始剤は必要でない。大抵の光反応開始剤は芳香族環に接合している少なくとも1個のカルボニル基を有する。普通は、多くの成分から成る光反応開始剤系が使用される。

更に、放射線重合された合成樹脂は場合により所望の装飾性の機械的かつ物理的表面特性を得るために、常用の添加物、例えば可塑剤、填料、顔料並びに安定剤を含有する。これらの物質の例としては、硫酸バリウム、珪酸、酸化アルミニウム及び耐光性顔料が挙げられる。

装飾性積層物質板を製造するために、放射線重合可能な液状化合物を、例えば、スプレー、注入、ラーケルシステム(Rakelsystem)、ローラ、篩圧により、被覆すべきベース層上に施す。この塗布された層は、該層が装飾層上に設けられる場合には、透明である。しかしながら、該層がそれ自身装飾性であつても良く、その場合は着色しているかかつ又は顔料を配合されておりかつ装飾性でない紙層上にか又は直接芯層上に存在する。もう1つの他の実施例では、放射線で硬化された該装飾性合成樹脂層上は、当然装飾性ではなく透明な、放射線重合可能な付加的な層を更に設ける。

従つて放射線重合可能な化合物を設けるために使用されるベース層は、紙層、装飾層又は木材、プラスチック、金属又はその他の繊維を含有する層から成る積層物から成る前記の芯層であり、これは後で得られる積層物質板の芯を形成する。有利にはナトロンクラフト紙又は木材及び又は

セルロース繊維のフリース物質から成る積重物の繊維含有層は、H.P.L-板で常用の熱硬化性の前硬化された樹脂、特にフェノールホルムアルデヒド樹脂を含有し、他方場合により付加的に積重物上に存在する紙は、アミノプラスト樹脂、特にフェノプラスト樹脂を含有する。熱硬化性樹脂の含量は、それぞれの層に対して20~250重量%である。

繊維を含有する層又は紙層の浸漬もしくは注入は、例えば熱硬化性樹脂を含有する溶液又は分散液を有する浴中に浸すことによつてか又は配合系を用いる塗布又は散布によつて行なう。溶剤又は分散剤は使用される合成樹脂に応じて水性/アルコール性、水性/アセトン性又は水性である。更に20重量%までの防焰剤を含有してよい。引

続き所望の樹脂量の分配は例えばローラを用いて、掻き取り又は圧漬により行なう。

準備されたベース上に放射線重合可能な化合物を塗布する前に、ベース層の熱硬化性樹脂を常法通り前硬化させかつ乾燥させる。

放射線重合を開始するために、遊離ラジカルを形成する常用のもの、例えば光反応開始剤を使用することもできるし又は単に熱を供給することもできる。光重合可能な層が光反応開始剤を含有する場合には、重合は、水銀蒸気アーク灯の下を通貨させることによつて開始される。UV-線を用いて硬化するためには酸素の除外は必要でない。重合可能な化合物の硬化に使用される電子線は、150~350KeVに相応するエネルギーを有するものが有利である。電子加速装置のエネルギーは、形成される合成樹脂層の厚さ、必要な放射量及び作用時間又は実施速度により定められる。

電子線の促進に使用される装置は市販されている“スキャナー・タイプ (Scanner type)”及び“リニアカソードタイプ (Linear cathode type)”として公知の加速装置が該当する。重合可能な層の成分を用いる相互作用によつて遊離ラジカルが形成される。該硬化工程は、一般に室温で実施される。電子線を用いる硬化は不活性な、すなわち十分に酸素を除去した雰囲気中で行なうのが有利である。

放射線により惹起された重合の後でベース層は十分にフレキシブルである限りは貯蔵のために巻き上げるか又は所望の形に切断する。放射線重合

された樹脂を有するベース層が紙層からのみ成る場合には、該層を芯層を形成する、繊維を含有する層から成る積重物上に設ける。積重物の下側に付加的にこの種のベース層を備えることもできる。

繊維を含有する芯層から成る組合せ層及び放射線重合された表面層並びに場合によりその間に存在する紙又は装飾紙から成る層は、例えばH.P.L-板の製造で慣用の様に、熱時圧縮して化粧板にするが、その際熱硬化性樹脂が硬化される。温度は有利には120~210℃であり、圧力は10~100バールの範囲であり、かつ作用時間は1~30分間である。しかしながら芯層が木材一、プラスチック又は金属板から成る限りは、温度及び圧力を通常80℃及び5バールの値に低下させることができる。

圧縮は公知の静止一、回転一又は連続的な圧縮装置中で行なわれる。芯層の繊維を含有する層の数及び厚さ又は芯層の厚さはこの板の用途により選択されるが、その際屋外使用のためには使用目的により3~10mmの板厚が必要である。放射線重合された合成樹脂層を有する多数の板を圧縮機中で上下に積重ねるが、このことは芯層が僅かな厚さである場合に経済的な利点があり、従つて個々の板はその都度分離媒体により相互に分離される。分離媒体例えばそれぞれの板の隣接する外側層に構造を与えることのできる紙層、プラスチックシート又は金属板である。

この製造された化粧板は、意外にも特別な耐候性であり引掻抵抗性であるが、これは事情によつては、種々の樹脂間の予知しえない変換作用に依るものであるか又はおそらく、熱圧縮でラジカル重合可能な化合物の後架橋に依るものである可能性もある。引掻抵抗及び化学的安定性は、意外にも、板が、同様に放射線重合可能な化合物から成る塗装を得、この塗料が一熱圧縮なしに一放射線によりラジカル重合された場合よりも、著しく高い。

実施例

次の実施例により本発明を詳説する。記載の%は重量%である。

例 1

顔料を配合した(顔料分15%)か又は印刷された装飾紙の片面を、熱硬化性メラミン樹脂(樹脂

11

塗布量80%)で含浸し、かつ樹脂を部分的に硬化させる。装飾紙の反対側に引続きローラを用いて、プレポリマーとしての脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマーと希釈モノマーとしてのトリメチロールプロパントリアクリレートとから成る放射線重合可能な6対4混合物から成る透明な液体(粘度20℃で60ボイズ)を塗布すると、その際緊密なフィルム(層厚約50 μ m)が生じる。その後、放射線重合可能な化合物から成るフィルムを不活性雰囲気(100ppmより少ない酸素含量)中で、圧力を使用せずにかつ室温で電子線を用いて十分均一に架橋させる。吸収された線量は60KGyである。それぞれ1枚の装飾紙を、外側に存在する重合された合成樹脂層と一緒に12枚の上下に重ねられた紙から成る積重物の両表面上に置く。該紙は前以つて熱硬化性フェノールホルムアルデヒド樹脂で浸漬しかつ樹脂を部分的に硬化した。層組合せ物をH.P.L-板-製造で慣用の圧縮機中で2個の構造付与体の間で、150℃かつ80バールで10分間圧縮する。これは下記の構成を有する:

- 透明層(放射線重合された合成樹脂)、
- 装飾層としての顔料を配合したか又は印刷された装飾紙(メラミン樹脂を有する)、
- 芯層として12層の紙帯状体(フェノールホルムアルデヒド樹脂を有する)、
- 装飾層として顔料を配合したか又は印刷された装飾紙(メラミン樹脂を有する)、
- 透明層(放射線重合された合成樹脂)、

冷却後に圧縮機から取り出した両面で装飾性の板は、3mm厚さであり、圧縮機での構造付与体から生じたマツト状のオレンジ構造様の表面特性を有しかつ選択した装飾紙により3~4N(ドイツ工業規格(DIN) 53799、第10部)の引掻抵抗を有する。引掻抵抗の評価は引掻応力負荷後直ちに行なう。該表面は、濃鉍酸、例えば硫酸の数滴を6時間作用させかつ酸を水で洗浄した後に、変化を示さない(ドイツ工業規格(DIN) 53230)。該板の耐光性はノート8を有する(ドイツ工業規格(DIN) 54004)。天候による影響に対する板の安定性はASTM G53-84により測定するが、その際1500時間にわたり実験温度50℃で4時間UV/4時間CON(圧縮期間)の時間サイクルを厳守する。露候後、板は填料の風解、光沢損失及び変色

12

を示さない。

例 2

放射線重合可能な液体は、均一なペースト状の物質(20℃で粘度60ボイズ)である。該液体は重

5 合可能な成分として:

-プレポリマーとしての脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー62重量部及び

-希釈モノマーとしてのトリメチロールプロパントリアクリレート27重量部

10 を含有する。付加的にこの液体は:

-白色顔料(TiO₂) 10重量部及び

-珪酸(アエロシル®200) 1重量部

を含有する。

該混合物の種々の成分を例えばボールミルを用いて均一なペースト状物質に加工しかつ該形でナトロンクラフト紙に約80 μ mの層で塗布する。このナトロンクラフト紙は前以つて熱硬化性フェノールホルムアルデヒド樹脂(樹脂塗布量70%)で含浸しかつ該樹脂を部分的に硬化させた。

20 その後放射線重合可能な化合物を圧力を使用せずに、かつ室温で電子線を用いて例1と同様にして共重合させる。この紙を外側に存在する放射線重合された合成樹脂層と一緒に50枚の上下に重ねた紙から成る積重物の外面に置く。この紙は前以つて熱硬化性フェノールホルムアルデヒド樹脂で含浸しかつ樹脂を部分的に硬化させた。層組合せを圧縮機で150℃かつ80バールで20分間圧縮成形する。該層組合せは下記構成を有する:

-前含浸された紙層上の外層としての装飾層(顔料を有する放射線重合された合成樹脂)、

-芯層としての紙帯状体(フェノールホルムアルデヒド樹脂で含浸した)、

-前以つて含浸された紙層上の外層としての装飾層(顔料を有する放射線重合された合成樹脂)。

35 得られた10mm厚さの両側で装飾性の板は、3.0Nより大きい引掻抵抗を有する(ドイツ工業規格(DIN) 53799、第10部)。該板は加水分解に敏感でなくかつ水中で100時間煮沸した後に変化を示さない。該表面は使用時間6時間の間濃鉍酸により侵食されない(ドイツ工業規格(DIN) 53230)。該板の耐光性はノート8を維持する(ドイツ工業規格(DIN) 54004)。天候の影響に対する安定性を例1と同様にして測定する。露候後、板は填料の風解、光沢損失及び変色を示さな

い。

例 3

放射線重合可能な例 2 の粘性液体をチップボード（厚さ 16mm、粗密度 700kg/m²）の両面に層厚約 100μm で塗布し、かつ例 1 に記載した様に、電子線を用いて十分均一に架橋させる。両表面に放射線重合された合成樹脂層が存在する板を、圧縮機で 150℃、15 パールで 90 秒間圧縮成形する。得られた化粧板は 2.0N より大きい引張抵抗を有する（ドイツ工業規格（DIN）53799、第 10 部）。該表面は濃硫酸によつて作用時間 6 時間の間侵食されない。該板の耐光性はノート 8 を維持する（ドイツ工業規格（DIN）54004）。

例 4

放射線重合可能な液体は、下記成分を含有する：

- ブレポリマーとしてのポリエステルアクリレートオリゴマー 69 重量部、
- 希釈モノマーとしてのトリエチロールプロパントリアクリレート 23 重量部、並びに
- 顔料（有機色料）8 重量部。

該混合物の種々の成分を例えばボールミルを用いて均一な粘性液体に加工し（20℃で 75 ボイズの粘性）かつ該形で熱硬化性の前以つて硬化されたフェノールホルムアルデヒド樹脂を含有するナトロンクラフト紙（紙に対する樹脂塗布量 70%）上に、層厚約 80μm で塗布する。引続き放射線重合可能な化合物を例 1 と同様にして圧力を使用せずに室温で電子線を用いて均一に架橋させる。吸収された線量は 5～10KGy である。放射線重合された該合成樹脂層にローラを用いて、透明な、すなわち顔料を含有しない、放射線重合可能な液体から成るその他の層を塗布するが、該液体は最初に塗布した層と同じ重合可能な化合物を含有するが、付加的に 1%UV-吸収体〔例えばフィルム・ギバウダン S.A. (Firma Givaudan S.A.) 社製の®ギブソルブ (®Givisorb) VU-2〕を添加されている。該層は、層厚約 20μm を有する緊密なフィルムを形成する。該層を不活性な雰囲気中で（100ppm より少ない酸素含量）圧力を使用せずに室温で電子線を用いて重合させる。吸収された線量は 60KGy である。ナトロンクラフト紙を、外側に存在する放射線重合された顔料不含の合成樹脂層と一緒に、フェノールホルムアルデ

ヒド樹脂で含浸した乱雑な木質繊維から成る前以つて圧縮成形されかつ前以つて硬化された带状繊維マット（厚さ 26mm）の両表面上に置く。層組合せを圧縮機で 150℃80 パールで 20 分間圧縮成形する。これは下記構成を有する：

- 最外層としての透明層（放射により重合した合成樹脂）、
- 前含浸した紙層上の装飾層としての放射線重合された顔料を配合した合成樹脂、
- 芯層としての木質繊維マット（フェノールホルムアルデヒド樹脂を有する）、
- 前含浸した紙層上の装飾層として顔料を配合した放射線重合された合成樹脂、
- 最外層としての透明層（放射により重合した合成樹脂）。

得られた 13mm 厚さの両面で装飾性の板は、例 2 に記載したと同じ特性を有する。

例 5

放射線重合可能な第 1 の液体は、下記成分を含有する：

- ブレポリマーとしての脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー 65 重量部、
- 希釈モノマーとしてのヘキサンジオールジアクリレート 28 重量部、
- 顔料（有機色料）7 重量部

該混合物の種々の成分を、例えばボールミルを用いて均一な粘性液体に加工し（20℃で 75 ボイズの粘度）かつ該形でラーケルローラ（Rakelwalze）を用いて熱硬化性の、前硬化させたフェノールホルムアルデヒド樹脂を含有するナトロンクラフト紙（紙に対する樹脂塗布量 70%）に層厚 80μm で塗布する。引続き直ちにかつ同様の作業工程で該被覆層にラーケルローラを用いて放射線重合可能な第 2 液体を、層厚 20μm で塗布する。該液体は第 1 の液体とは反対に透明でありかつ顔料不含でありかつ下記成分から成る混合物である：

- ブレポリマーとしての脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー 70 重量部、
- 希釈モノマーとしてのヘキサンジオールジアクリレート 30 重量部。

両方の合成樹脂層（総厚 100μm）を不活性雰囲気中（100ppm より少ない酸素含量）で圧力を使用せずに 20℃で電子線を用いて（総量 60KGy）

15

重合する。各々ナトロンクラフト紙を外層に存在する放射線重合された合成樹脂層と一緒に芯層の表面に置く。芯層は、前以つて熱硬化性フェノールホルムアルデヒド樹脂で含浸しかつ部分的に硬化された、50枚の上下に重ねた紙の積重物から成る。層組合せは、下記構成を有する：

- 最も外側にある透明な層としての透明層（放射線重合された合成樹脂）、
- 前含浸した紙層上の装飾層としての放射線重合された顔料を配合した合成樹脂、
- 芯層としての50層の紙帯状体（フェノールホルムアルデヒド樹脂を有する）、
- 前含浸した紙層上の装飾層としての顔料を配合した放射線重合された合成樹脂、
- 最も外側にある透明な層としての透明層（放射線重合された合成樹脂）。

層組合せを圧縮機で、150℃かつ80バールで20分間圧縮成形する。

得られた10mm厚さの両面で装飾性の板は例2に記載したと同じ特性を有する。

例 6

部分的に硬化されたフェノールホルムアルデヒド樹脂を含有するナトロンクラフト紙から成

16

る、7層の相互に重ねた帯状体を連続的に作業する圧縮装置に供給する。両方の外側帯状体の一方は、該外面上に例5に記載の80μm厚さの放射線重合され、顔料を配合した合成樹脂層（透明な外側層はない）を示す。帯状体の送り速度は0.5m/分である。圧縮成形は100℃かつ50バールで約6分間の時間行なう。

層組合せは圧縮機を通過する際に下記構成を有する：

- 10 —前含浸した紙帯状体上の外層としての装飾層（放射線重合された、顔料を有する合成樹脂）、
- 芯層としての5層の紙帯状体（フェノールホルムアルデヒド樹脂を有する）。

得られた13mm厚さの片面で装飾性の板は、例2に記載したと同じ特性を有する。

- 15 例中の放射線により重合された合成樹脂層は、熱圧縮成形の前に、なお約0.7~0.9Nの範囲の比較的低い引掻抵抗値を示す。本発明による放射線、重合された合成樹脂層を加熱圧縮成形した後
- 20 にはじめて、意想外に、この板の著しく高い表面硬度が得られる。即ちこの板は少なくとも1.5N有利に2~7Nの引掻応力に対する引掻抵抗を有する。

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年（1996）12月11日

【公告番号】特公平5-64104

【公告日】平成5年（1993）9月13日

【年通号数】特許公報5-1603

【出願番号】特願昭60-104155

【特許番号】2012947

【国際特許分類第6版】

B32B 27/30 A 9349-4F

// B32B 33/00 9349-4F

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1 片側又は両側に装飾面層を有し、反応樹脂で含浸され、高温及び高压で圧縮された芯層を包含する、厚さ3～10mmを有する化粧板において、主として不飽和アクリレート及びメタクリレートの群から選択された放射線重合された成分1種以上から成る合成樹脂から構成されている少なくとも1つの装飾表面層は放射線硬化されており、この化粧板は、装飾表面層の放射線照射の後に加熱圧縮されており、かつ該表面層は、少なくとも1.5Nの引掻応力（DIN 53799.10の規定による）で耐引掻性であることを特徴とする、化粧板。

2 合成樹脂は、放射線重合可能なプレポリマーとしてのエポキシアクリレート又はシリコンアクリレート、有利にポリエステルアクリレート-殊にウレタンアクリレート-オリゴマー又は相応するメタクリレート-オリゴマーから構成されていて、これは場合によりポリオール又はエーテルポリオールのモノ-、テトラ-、ペンター及び/又はヘキサアクリレート有利にジ-又はトリアクリレートと又は相応するメタクリレートと放射線重合されている、特許請求の範囲第1項記載の化粧板。

3 プレポリマーが、ジ-又はトリアクリレートと放射線重合された脂肪族ウレタンアクリレート-オリゴマーである、特許請求の範囲第2項記載の化粧板。

4 放射線重合された板の最外層が装飾性であり、かつ場合により芯層と最外層との間に紙が存在する、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の化粧板。

5 放射線重合された板の最外層が透明であり、かつ芯層と該最外層の間に、装飾紙から成るか又は放射線重合された成分を包含する装飾層が存在する、特許請求の範

囲第1項から第3項までのいずれか1項記載の化粧板。

6 片側又は両側に装飾面層を有し、反応樹脂で含浸され、高温及び高压で圧縮された芯層を包含し、主として不飽和アクリレート及びメタクリレートの群から選択された放射線重合された成分1種以上から成る合成樹脂から構成されている少なくとも1つの装飾表面層が放射線硬化されており、装飾表面層の放射線照射の後に化粧板が加熱圧縮されており、かつ該表面層が、少なくとも

1.5Nの引掻応力で耐引掻性である、厚さ3～10mmを有する化粧板を製造する場合に、芯層上に、放射線照射により重合可能な成分を含有する液状表面層少なくとも1層を施し、この液状表面層を、放射線照射して放射線重合された表面層を形成せしめ、この芯層と放射線重合された表面層とを、高温及び最低5バールの圧力で相互に圧縮することを特徴とする、化粧板の製法。

7 液状表面層が有色顔料及び/又はその他の装飾性添加物を包含し、該層上に放射線重合の後に場合により、放射線重合可能な成分を包含するもう1つの透明な表面層を設け、かつ、このもう1つの表面層を放射線重合させる、特許請求の範囲第6項記載の方法。

8 ベース層は熱硬化性の部分的に硬化された合成樹脂を含有する紙であり、圧縮の際に、この紙を、外側に存在する放射線重合された表面層と一緒に芯層を形成するために予め備えられた繊維層の積重物上に載せる、特許請求の範囲第6項又は第7項記載の方法。

9 放射線重合された表面層を80～220℃の温度で5～100バールの圧力で圧縮する、特許請求の範囲第6項から第8項までのいずれか1項記載の方法。」と補正する。